

## JP9325450

Publication Title:

Silver halide photographic material

Abstract:

A silver halide photographic material is described, which comprises a support having provided thereon at least one light-sensitive silver halide emulsion layer and a magnetic recording layer in backing layers on the side of the support opposite to the side on which the silver halide emulsion layer is provided, wherein the layer on the farthest side from the support of the backing layers contains a binder and a sliding agent, and the weight ratio of the sliding agent/binder is from 1 to  $1 \times 10^4$ .

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-325450

(43) 公開日 平成9年(1997)12月16日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
G 0 3 C	1/76	5 0 2	G 0 3 C	1/76	5 0 2
	1/00	G A P		1/00	G A P E
	1/04			1/04	
	1/38			1/38	
	7/00	5 1 0		7/00	5 1 0
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 44 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号	特願平8-141711	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成8年(1996)6月4日	(72)発明者	御林 慶司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	仲西 正寿 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72)発明者	池山 昭弘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】バック面の滑り性を改良し、ゴミや感材の加工屑の付着を防止し、磁気情報の入出力エラーや磁気ヘッド部の汚れによる読み取りエラー、故障を低減した感光材料を提供する。

【解決手段】バック層に磁気記録層を設け、バック層の支持体から最も遠い層の滑り剤／バインダー重量比が1以上 $1 \times 10^4$ 以下である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、支持体を挟んで反対側に設けられたバック層に磁気記録層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該バック層の支持体から最も遠い側の層がバインダーと滑り剤とを含有し、その滑り剤/バインダー重量比が1以上 $1 \times 10^4$ 以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項2】 該滑り剤が高級脂肪酸もしくはその誘導体であり、かつ、 $1 \text{ mg/m}^2$ 以上含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 該バインダーがヒドロキシアルキルセルロースであることを特徴とする請求項1もしくは2に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はバック層に磁気記録層を有する感材に良好な滑り性を与え、ゴミや感材屑等の付着をなくし、磁気情報の入出力ヘッド部の故障やエラーを低減した磁気記録機能を有するハロゲン化銀写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ハロゲン化銀写真感光材料のバック面に磁気記録層を有する感材に関する技術が数多く開示されている。また、最近、この磁気記録層を有する感材が市場に導入されている。感材に磁気記録層を付与することによって、従来困難であった各種の多くの情報を感材中に組み込むことができ、ラボ業者やユーザーにはその利便性が認められてきている。しかしながら、ゴミや感材の加工屑などの付着が生じスポット故障を起したり、磁気記録層への磁気情報の入出力エラー、例えばカメラ等での磁気記録のジッターの発生、あるいは感材から磁気情報を読み取る装置の磁気ヘッドの汚れによる読み取りエラーや故障などの問題が生じる懸念があり、これらの問題の派生する以前にこの問題に対する万全の対策を考慮しておく必要のあることが推察された。

【0003】なお、本発明に係る滑り剤としては、米国特許第4,275,146号、同第3,933,516号、英国特許第927,446号、特公昭58-33541号公報、世界公開90108115.8に記載がある。また、バインダーとしては、例えば、特開平4-219569号公報に各種バインダーの記載があり、ヒドロキシアルキルセルロースについては、例えば米国特許第4,021,241号等に記載がある。しかし、これら引例文献には本発明の特定した構成の使用法や本発明の効果を示唆する記載や推測し得る記載はない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は感材のバック面の滑り性を改良し、ゴミや感材加工屑等の付着を防止し、磁気情報の入出力エラーや磁気ヘッ

ド部の汚れによる読み取りエラー、故障等を低減したハロゲン化銀写真感光材料を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記課題は、下記的手段により達成できた。即ち、

(1) 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、支持体を挟んで反対側に設けられたバック層に磁気記録層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該バック層の支持体から最も遠い側の層がバインダーと滑り剤とを含有し、その滑り剤/バインダー重量比が1以上 $1 \times 10^4$ 以下であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(2) 該滑り剤が高級脂肪酸もしくはその誘導体であり、かつ、 $1 \text{ mg/m}^2$ 以上含有することを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

(3) 該バインダーがヒドロキシアルキルセルロースであることを特徴とする上記(1)もしくは(2)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について順次詳細に説明する。初めに、本発明のバック層を構成する支持体より最も遠い側の層(最上層)に用いる滑り剤について説明する。本発明においては、公知の滑り剤をいずれも使用することができる。公知の滑り剤としては、大別してシリコン化合物および高級脂肪酸もしくはその誘導体を挙げるができる。本発明では後者の高級脂肪酸もしくはその誘導体の使用が本発明の課題解決に好ましい。高級脂肪酸もしくはその誘導体としては、例えば、米国特許第4,275,146号明細書に開示されているような高級脂肪酸アミド、特公昭58-33541号公報、英国特許第927,446号明細書或いは特開昭55-126238号及び同58-90633号公報に開示されているような高級脂肪酸エステル(炭素数10~24の脂肪酸と炭素数10~24のアルコールのエステル)、そして、米国特許第3,933,516号明細書に開示されているような高級脂肪酸金属塩、また、特開昭58-50534に開示されているような、直鎖高級脂肪酸と直鎖高級アルコールのエステル、世界公開90108115.8に開示されているような分岐アルキル基を含む高級脂肪酸-高級アルコールエステル等を用いることができる。これらはまた天然物である油脂ワックスやオイルも使用でき、例えばモンタン酸エステル、カルナウバワックス、蜜蝋などを上げることができる。さらに、高級アルコール、高級脂肪酸及びそれらの誘導体も使用することができる。本発明では少なくとも1種の高級脂肪酸の高級アルコールエステルの使用が好ましい。これらの代表的な化合物例を化1および化2に示す。

【0007】

【化1】

- (1)  $(n)C_{15}H_{31}COOC_{18}H_{35}(n)$   
 (2)  $(n)C_{17}H_{35}COOC_{18}H_{37}(n)$   
 (3)  $(n)C_{17}H_{35}COOC_{22}H_{45}(n)$   
 (4)  $(n)C_{21}H_{43}COOC_{22}H_{45}(n)$   
 (5)  $(n)C_{15}H_{31}COOC_{40}H_{81}(n)$   
 (6)  $(iso)C_{17}H_{35}COOC_{36}H_{73}(iso)$   
 (7)  $(C_{15}H_{31}COOCH_2)_3 - CCH_3$   
 (8) 
$$\begin{array}{c} C_{15}H_{31}COO-CH_2 \\ | \\ C_{15}H_{31}COO-CH \\ | \\ C_{15}H_{31}COO-CH_2 \end{array}$$
  
 (9)  $(n)C_{18}H_{37}OOC-(CH_2)_4-COOC_{18}H_{37}(n)$   
 (10)  $(n)C_8H_{13}CHOHC_{10}H_{20}COOC_{40}H_{81}(n)$   
 (11)  $(n)C_{17}H_{35}COOC_{40}H_{81}(n)$   
 (12)  $(n)C_{50}H_{101}COOC_{50}H_{101}(n)$

【0008】

【化2】

- (13)  $(n)C_{23}H_{47}COOC_{32}H_{65}(n)$   
 (14)  $(n)C_{17}H_{35}COONa$   
 (15)  $((n)C_{21}H_{43}COO)_2Ca$   
 (16)  $(n)C_{17}H_{35}CONH_2$   
 (17) 
$$(n)C_{17}H_{35}CON \begin{cases} C_{12}H_{25}(n) \\ C_{12}H_{25}(n) \end{cases}$$
  
 (18)  $(n)C_{23}H_{47}CONHC_{12}H_{25}(n)$   
 (19)  $((n)C_{18}H_{35})_2NCH_2CH_2CH_2COOH$   
 (20)  $(n)C_{50}H_{101}COOH$

【0009】シリコン化合物としては、市販または合成によって入手可能なシリコン化合物であれば特に制限はない。シリコン化合物にあってもポリオルガノシロキサン類が好ましい。分子量は特に制限はないが、1,000ないし200万の範囲である。これら化合物の合成方法については、独国特許第1,938,959号、米国特許第2,694,637号、米国特許第3,042,522号、特公昭51-33600号、特公昭52-22040号、特開昭59-31543号、特開昭62-203152号、特開昭62-269139号、特開昭60-54015号、特開平2-301750号、特開平2-115836号、特公平3-2285号、特開平6-102615号等に詳しい記載がある。

【0010】本発明に用いるシリコン化合物は、米国ダウコーニング社、独国BYKケミー社、信越化学(株)、東芝シリコン(株)、東レシリコン

(株)、日本ユニカー(株)、チッソ(株)より種々の構造のものが市販の化成品として容易に入手可能である。また、これらの市販のシリコンを原料として通常の化学反応により容易に誘導体化可能である。誘導体化反応については例えば、E.G.Rochow著「An Introduction to the Chemistry of the Silicons」(信越化学中央研究所訳、丸善)等多くの成書や報文に記載をみつけることができる。

【0011】次に、本発明のバック層を構成する支持体より最も遠い側の層(最上層)に用いられるバインダーについて説明する。本発明で用いられる上記バインダーは、例えば、特開平4-219569号公報に記載された各種レジン、ポリマー、ゼラチンを含めた天然物重合体およびこれらの混合物を使用することができる。これらの中にあってもセルロース誘導体、例えば、ジアセチルセルロースやヒドロキシアルキルセルロース等が好ましい。特に、ヒドロキシアルキルセルロースの使用が好ましい。

【0012】本発明に用いるヒドロキシアルキルセルロースは水酸基を有する炭素数2ないし8のアルキル基で変性されたセルロース誘導体であり、好ましくは水酸基を有する炭素数2ないし6のアルキル基でエーテル化されたセルロース誘導体、特に好ましくはヒドロキシアセチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース誘導体である。これらのセルロース誘導体の残りの水酸基も置換基を有していても良く、例えば、アルキル基(炭素数1ないし8のもの：メチル基、エチル基、ブチル基など)、アリール基(フェニル基など)、アシル基(炭素数2ないし8のもの：アセチル基、プロピオニル基など)、ポリオキシアルキレン基(例えばポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン基など)で変性されたもの

をあげることができる。本発明に用いるヒドロキシアシルセルロースの分子量は特に制限はないが、好ましくは3000ないし300万、特に好ましくは1万ないし150万のものである。

【0013】本発明のヒドロキシアシルセルロースは、例えば、米国特許第4,021,241号、同3,266,894号、同3,615,422号、同3,832,173号、英国特許第1,435,145号、独国特許第2,116,780号、特公昭45-18435号、特開昭63-153538号、特開平1-221281号、特開平1-255858号、特開平2-948号等に記載されているもの等が好ましく用いられる。

【0014】本発明に用いるヒドロキシアシルセルロースは、一般的にはセルロースとアルキレンオキサイドの反応で容易に合成可能であり、例えば、米国特許3,392,022号、特公昭49-17367号等に詳しい記載がある。化合物としては、ヒドロキシエチルセル

ロースなら米国ハーキュレス社やダイヤセル化学工業(株)等より、ヒドロキシプロピルセルロースなら日本曹達(株)や信越化学工業(株)等より、エチルヒドロキシエチルセルロースなら米国ハーキュレス社より市販の化成品としても容易に入手可能である。また、これらの市販のヒドロキシアシルセルロースを原料として通常の化学反応により容易に誘導体化可能である。誘導体化反応については例えば、大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」(化学同人刊、1972年)380頁〜382頁や高分子学会編「高分子機能材料シリーズ2 高分子の合成と反応」(共立出版、1991年)507頁〜512頁等に記載の方法が好適に用いられる。【0015】以下に本発明に用いられるヒドロキシアシルセルロースの具体的化合物例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。かっこ内の数字はセルロース構造を形成するピラノース環1つあたりに導入された該当官能基(ユニット)の平均数を表す。

- HAC-1, 2-ヒドロキシエチルセルロース (ヒドロキシエチル基 1.0)
- HAC-2, 2-ヒドロキシエチルセルロース (ヒドロキシエチル基 2.0)
- HAC-3, 2-ヒドロキシエチルセルロース (ヒドロキシエチル基 3.0)
- HAC-4, 2-ヒドロキシプロピルセルロース (ヒドロキシプロピル基 1.5)
- HAC-5, 2-ヒドロキシプロピルセルロース (ヒドロキシプロピル基 2.0)
- HAC-6, 2-ヒドロキシプロピルセルロース (ヒドロキシプロピル基 3.3)
- HAC-7, 2-ヒドロキシエチルエチルセルロース  
(ヒドロキシエチル基 1.25、エチル基 1.0)
- HAC-8, 2-ヒドロキシプロピルメチルセルロース  
(ヒドロキシプロピル基 1.0、メチル基 1.2)
- HAC-9, 2-ヒドロキシブチルセルロース (ヒドロキシブチル基 0.15)
- HAC-10, 2-(2-ヒドロキシエトキシエチル)セルロース  
(2-ヒドロキシエトキシエチル基 1.7)
- HAC-11, 2-ヒドロキシエチル-4-ヒドロキシブチルメチルセルロース  
(2-ヒドロキシエチル基 1.28、  
4-ヒドロキシブチル基 0.06、メチル基 0.99)
- HAC-12, 2-ヒドロキシエチルセルロースアセテート  
(2-ヒドロキシエチル基 2.55、アセチル基 0.84)
- HAC-13, 2-ヒドロキシプロピル-2-ヒドロキシエチルセルロース  
(2-ヒドロキシエチル基 1.1、  
2-ヒドロキシプロピル基 1.55)

【0016】本発明では、バック層を構成する最上層に滑り剤を含有させることにより、滑り剤/バインダー重量比が1以上 $1 \times 10^4$ 以下の範囲に保持することに特徴を有する。滑り剤/バインダー重量比を上記範囲内に保持することによって、本発明の課題を達成することができる。上記重量比は、好ましくは3以上1,000以下の範囲である。5以上500以下の範囲が特に好ましい。

【0017】本発明においては、滑り剤として前述したように高級脂肪酸の高級アルコールエステルの少なくとも1種を使用するのが特に好ましい。滑り剤の該層への塗布量としては、 $1 \text{ mg/m}^2$ 以上を使用する。その上限は

$50 \text{ mg/m}^2$ である。好ましくは $3 \text{ mg/m}^2$ 以上であり、さらに好ましくは $5 \text{ mg/m}^2$ 以上である。 $1 \text{ mg/m}^2$ 未満であると滑り性が不十分で本発明の課題を達成するのが困難である。 $50 \text{ mg/m}^2$ を超えると製造上のトラブルが発生したりして好ましくない。また、本発明においては、該層に使用するバインダーの塗布量としては、 $50 \text{ mg/m}^2$ 以下であり、その下限は $1 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^2$ である。好ましくは $30 \text{ mg/m}^2$ 以下であり、特に $20 \text{ mg/m}^2$ 以下 $1 \times 10^{-2} \text{ mg/m}^2$ 以上の範囲が好ましい。バインダーとしては前述したようにヒドロキシアシルセルロースの使用が好ましい。該層でのバインダー塗布量が $1 \times 10^{-3}$ 未満であると塗布面状を劣化することがあり、接着故障な

どを起こす。50mg/m<sup>2</sup>を超えると製造負荷が大きくコスト高になったり、また、十分な滑り性を与えることが困難になる。上記滑り剤の塗布量の範囲において、滑り剤/バインダー重量比が上記範囲内にあるようにバインダー塗布量を上記範囲内で任意に決めることができる。

【0018】上記に説明した塗布量にすることによって、特に単位面積当たり一定量の滑り剤を塗設し、バインダー量を低減して上記重量比にすることによって良好な滑り性を与えることができ、本発明の課題を見事に達成することができる。良好な滑り性とは、1つの物性値として捉えるならば、例えば、動摩擦係数で0.12以下0.01以上の範囲にあることをいう。好ましくは0.10以下0.01以上である。この動摩擦係数の値は、直径5mmのステンレス球に荷重100gを与え、速度が6cm/分で搬送した時の値を表わしたものである(25℃、60%RH)。

【0019】次に、支持体の一方の面に写真構成層を有し、支持体を挟んだ反対側の面のバック層について説明する。上記写真構成層は少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層が設けられた構成の層からなるが、本発明のバック層はこの感光性ハロゲン化銀乳剤層は有しない非感光性層から構成される。バック層を構成する非感光性層とは、支持体上の下塗り層の上に設けられた写真感光材料に要求される、例えば、ハレーションを防止するためのハレーション防止層、帯電を防止するための帯電防止層、各種情報を記録するための磁気記録層、滑り性を付与するための滑り層、これら各層を隔離するための中間層あるいは保護層などである。通常の写真感光材料におけるバック層、特に撮影用感材のバック層の構成は、層に付与する特性に基づき支持体に近い側から支持体に起因する帯電を防止するための帯電防止層、次いで磁気記録層、支持体から最も遠い側に滑り層を設けられるのが一般的である。ハレーション防止層を設ける場合は帯電防止層に隣接する位置であって支持体に最も近い側かあるいは帯電防止層より遠い側かのどちらかである。これらの層の間に中間層を設けても良い。支持体より最も遠い側に通常は滑り層が設けられるが、バック層を保護するために保護層が設けられる場合もある。この保護層は、膜厚1.0μm以下である。好ましくは0.5μm以下、より好ましくは0.3μm以下である。しかし、滑り層の滑り性を有効に発現させるためには保護層は好ましくない。本発明においては、バック層を構成する支持体より最も遠い側に設けられる層は滑り層である。

【0020】次に、本発明に用いられる磁気記録層について説明する。本発明に用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグ

ネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では $S_{\text{BET}}$ で20m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、30m<sup>2</sup>/g以上が特に好ましい。強磁性体の飽和磁化( $\sigma_s$ )は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{ A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開平4-259911、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0021】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開平4-219569に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体など)およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂のTgは-40℃～300℃、重量平均分子量は0.2万～100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合により生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357に記載されている。

【0022】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは0.1μm～10μm、好ましくは0.2μm～5μm、より好ましくは0.3μm～3μmである。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100～60:100からなり、より好ましくは1:100～30:100である。磁性体粒子の塗布量は0.005～3g/m<sup>2</sup>、好ましくは0.01～2g/m<sup>2</sup>、さらに好ましくは0.02～0.5g/m<sup>2</sup>である。磁気記

録層の透過イエロー濃度は、0.01~0.50が好ましく、0.03~0.20がより好ましく、0.04~0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436等に記載の塗布液が好ましい。

【0023】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート（例えば保護層、潤滑剤層など）しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同 5,250,404、同 5,229,259、同 5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0024】本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層がカラー感材の場合は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各单位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。具体例とし

て支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)／高感度青感光性層(BH)／高感度緑感光性層(GH)／低感度緑感光性層(GL)／高感度赤感光性層(RH)／低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GL/GL/RL/RHの順等に設置することができる。また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。多層カラー感材では色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0025】本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 $\mu$ m以下の微粒子でも投影面積直径が約10 $\mu$ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No.17643（1978年12月）、22～23頁、“I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)”、および同No. 18716（1979年11月）、648頁、同No.307105（1989年11月）、863～865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, *Photographic Emulsion*

Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0026】US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutof, Photographic Science and Engineering)、第14巻248~257頁(1970年); US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0027】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成、化学熱成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はRDNo. 17643、同No. 18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および/または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用するこ

とが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一樣に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01~0.75 $\mu\text{m}$ 、特に0.05~0.6 $\mu\text{m}$ が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性(ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの)であることが好ましい。

【0028】多層カラー感材では、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径(投影面積の円相当直径の平均値)が0.01~0.5 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.02~0.2 $\mu\text{m}$ がより好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m<sup>2</sup>以下が好ましく、4.5g/m<sup>2</sup>以下が最も好ましい。

【0029】本発明に使用できる写真用添加剤もRDに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄	866~868頁 ~649頁右欄
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. 光吸収剤、 フィルター	25~26頁	649頁右欄	873頁 ~650頁左欄



染料、紫外  
線吸収剤

6. バインダー	26頁	651 頁左欄	873 ～874 頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650 頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26 ～27頁	650 頁右欄	875 ～876 頁
9. スタチック 防止剤	27頁	650 頁右欄	876 ～877 頁
10. マット剤			878 ～879 頁

【0030】カラー感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：EP 502,424A の式(I),(II)で表わされるカプラー；EP 513,496A の式(1),(2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；EP 568,037Aのクレーム1の式(1)で表わされるカプラー；US 5,066,576のカラム1の45～55行の一般式(1)で表わされるカプラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(1)で表わされるカプラー；EP 498,381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447,969A1 の4 頁の式(Y)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁),Y-5(41頁)）；US 4,476,219 のカラム7 の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17,19( カラム17),II-24(カラム19)）。

マゼンタカプラー：特開平3-39737(L-57(11 頁右下),L-68(12 頁右下),L-77(13頁右下)；EP 456,257 の〔A-4〕-63(134 頁),〔A-4 〕-73,-75(139 頁)；EP 486,965 のM-4,-6(26 頁),M-7(27頁)；EP 571,959AのM-45(19 頁)；特開平5-204106の(M-1)(6 頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

シアンカプラー：特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14 ～16頁)； 特開平4-43345 のC-7,10(35 頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42 ～43頁)； 特開平6-67385 の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー：特開平2-44345 のP-1,P-5(11頁)。

【0031】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE 3,234,533に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5 頁に記載の式(CI),(CII),(CIII),(CIV)で表わされるイエローカロードシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカロードマゼンタカプラーExM-7(202 頁)、EX-1(249 頁)、EX-7(251 頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカロードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36～45頁の例示化合物）が好ましい。現像主薬酸化体と反応して写真的に有用な化合物

残基を放出する化合物（カプラーを含む）としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV)で表わされる化合物（特にT-101(30頁),T-104(31頁),T-113(36 頁),T-131(45頁),T-144(51頁),T-158(58頁)）、EP436,938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物（特にD-49(51 頁)）、EP 568,037A の式(1)で表わされる化合物（特に(23)(11 頁)）、EP 440,195A2の5 ～6 頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(1)）；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5 頁の式(I),(I')で表わされる化合物（特に61頁の(60),(61)）及び特開平6-59411 の請求項1の式(I)で表わされる化合物（特に(7)(7 頁)）；リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US4,774,181のクレーム1のC OUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7～10の化合物1～11）；現像促進剤又はカプラーセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3)で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及びEP 450,637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1 ～Y-19）。

【0032】カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272 のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140～144 頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54～62行の式(I)で表わされる化合物（特にI-, (1), (2), (6), (12)（カラム4～5））、US 4,923,787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1（カラム3））；ステイン防止剤：EP 298321Aの4 頁30～33行の式(I)～(III),特にI-47,72,III-1,27(24 ～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69 ～118 頁)、US5,122,444のカラム25～38のII-1～III-23,特にIII-10, EP 471347Aの8 ～12頁のI-1 ～III-4,特にII-

2, US 5,139,931のカラム32~40のA-1~48, 特にA-39, 42; 発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材: EP 411324Aの5~24頁のI-1~II-15, 特にI-46; ホルマリンスカベンジャー: EP 477932Aの24~29頁のSCV-1~28, 特にSCV-8; 硬膜剤: 特開平1-214845の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, US 4,618,573のカラム13~23の式(VII)~(XII)で表わされる化合物(H-1~54), 特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1~76), 特にH-14, US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物; 現像抑制剤プレカーサー: 特開昭62-168139のP-24, 37, 39(6~7頁); US 5,019,492のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28, 29; 防腐剤、防黴剤: US 4,923,790のカラム3~15のI-1~III-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4,923,793のカラム6~16のI-1~(14), 特にI-1, 60, (2), (13), US 4,952,483のカラム25~32の化合物1~65, 特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィン セレニド, 特開平5-40324の化合物50; 染料: 特開平3-156450の15~18頁のa-1~b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27~29頁のV-1~23, 特にV-1, EP 445627Aの33~55頁のF-I-1~F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, EP 457153Aの17~28頁のIII-1~36, 特にIII-1, 3, WO 88/04794の8~26のDye-1~124の微結晶分散体, EP 319999Aの6~11頁の化合物1~22, 特に化合物1, EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1~87(3~28頁), US 4,268,622の式(I)で表わされる化合物1~22(カラム3~10), US 4,923,788の式(I)で表わされる化合物(1)~(31)(カラム2~9); UV吸収剤: 特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)~(18r), 101~427(6~9頁), EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)~(6)(10~44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1~10(14頁), EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)~(31)(カラム2~9)。

【0033】本発明は、B/W感材をはじめ一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に適用できる。本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。好ましくはポリエステル系ポリマーを用いた支持体である。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で $30^\circ\text{C}$ 、3分15秒処理した時に到達する最大

膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 $25^\circ\text{C}$ 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A.Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.), 19巻、2, 124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式:(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側のバック層の乾燥膜厚の総和は $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ であることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0034】本発明の感光材料は、前述のR.D. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。次に、本発明の1形態に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739の第9頁右上欄1行~第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。これらの発色現像主薬は発色現像液1リットルあたり0.01~0.08モルの範囲で使用するものが好ましく、特に0.015~0.06モル、更には0.02~0.05モルの範囲で使用するものが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1~3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3~2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0035】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシルアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシルアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N, N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒ

ドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。保恒剤は1リットルあたり0.02～0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03～0.15モル、更には0.04～0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液（処理タンク液）の1.1～3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1リットルあたり0.01～0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特に0.02～0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1～3倍の濃度で使用することが好ましい。また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特に10.0～10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1～1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【0036】発色現像液の補充量は、感光材料1㎡あたり80～1300ミリリットルが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80～600ミリリットル、更には80～400ミリリットルが好ましい。発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1リットルあたり0.01～0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良好させる目的からは、1リットルあたり0.015～0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

$$C = A - W / V$$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル／リットル）

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル／リットル）

W：1㎡の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

V：1㎡の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（リットル）

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0037】本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄

6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1,3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP588,289、同591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1リットルあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1リットルあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

$$C_R = C_T \times (V_1 + V_2) / V_1 + C_P$$

$C_R$ ：補充液中の成分の濃度

$C_T$ ：母液（処理タンク液）中の成分の濃度

$C_P$ ：処理中に消費された成分の濃度

$V_1$ ：1㎡の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量（ミリリットル）

$V_2$ ：1㎡の感光材料による前浴からの持ち込み量（ミリリットル）

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R.D.N. 0.17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。漂白液には、感光材料1㎡あたり50～1000ミリリットルの漂白補充液を補充することが好ましく、特に80～500ミリリットル、さらには100～300ミリリットルの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0038】定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式（I）と（II）で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうこと

が特に好ましい。漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料1㎡あたり100～1000ミリリットルであり、好ましくは150～700ミリリットル、特に好ましくは200～600ミリリットルである。漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5:1～1:0.5の範囲にすることが好ましく、特に0.8:1～1:0.8の範囲が好ましい。漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0039】水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。水洗および安定液の補充量は、感光材料1㎡あたり80～1000ミリリットルが好ましく、特に100～500ミリリットル、さらには150～300ミリリットルが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防黴剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同3-55542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0040】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式

ー1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0041】本発明に用いられるカラー感材の処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセッサが好ましい。本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0042】本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500～1500μmの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20ミリリットル/㎡・24hrs・atm以下にすることが好ましい。

【0043】次に本発明の1形態に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。カラー反転フィルム用の処理液については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行～第10頁5行、及び第15頁8行～第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水

洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フイルム(株)のCR-56処理剤をあげることができる。

【0044】次に本発明に用いられるポリエステル支持体について記すが、上記以外の感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2, 6-, 1, 5-, 1, 4-, 及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0045】次にポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し(例えばSnO<sub>2</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の導電性無機微粒子を塗布する)、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後(帯電防止剤、滑り剤等)、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0046】次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面

活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。次に下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩(クロム明ばんなど)、アルデヒド類(ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど)、イソシアネート類、活性ハロゲン化合物(2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシーS-トリアジンなど)、エピクロヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子(0.01~10μm)をマット剤として含有させてもよい。

【0047】また本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が10<sup>7</sup>Ω・cm以下、より好ましくは10<sup>5</sup>Ω・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0μm結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb,P,B,In,S,Si,Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感材への含有量としては、5~500mg/m<sup>2</sup>が好ましく特に好ましくは10~350mg/m<sup>2</sup>である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0048】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5(モル比))、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10μmが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マット性を高めるために0.8μm以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート(0.2μm)、ポリ(メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1(モル比)、0.3μm)、ポリスチレン粒子(0.25μm)、コロイダルシリカ(0.03μm)

が挙げられる。

【0049】次に本発明で用いられるフィルムパトローネについて記す。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に25℃、25%RHでの抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの25mmのカートリッジの径を22mm以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 $30\text{cm}^3$ 以下好ましくは $25\text{cm}^3$ 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は5g～15gが好ましい。

【0050】更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0051】本発明が黒白感光材料に適用される場合に用いられる種々の添加剤、現像処理方法等については特に制限はなく、例えば特開平2-68539号公報、同5-11389号公報、および同2-58041号公報の下記該当箇所のものを好ましく用いることができる。

【0052】1. ハロゲン化銀乳剤とその製法：特開平2-68539号公報第8頁右下欄下から6行目～同第10頁右上欄12行目。

2. 化学増感方法：同第10頁右上欄13行目～同左下欄16行目、特開平5-11389号に記載のセレン増感法。

3. カブリ防止剤・安定剤：特開平2-68539号公報第10頁左下欄17行目～同第11頁左上欄7行目及び同第3頁左下欄2行目～同第4頁左下欄。

4. 分光増感色素：同第4頁右下欄4行目～同第8頁右下欄及び特開平2-58041号公報第12頁左下欄8行目～同右下欄19行目。

5. 界面活性剤・帯電防止剤：特開平2-68539号

公報第11頁左上欄14行目～同第12頁左上欄9行目及び特開平2-58041号第2頁左下欄14行目～第5頁12行目。

6. マット剤・可塑剤・滑り剤：同第12頁左上欄10行目～同右上欄10行目及び特開平2-58041号公報第5頁左下欄13行目～同第10頁左下欄3行目。

7. 親水性コロイド：特開平2-68539号公報第12頁右上欄11行目～同左下欄16行目。

8. 硬膜剤：同第12頁左下欄17行目～同第13頁右上欄6行目。

9. 現像処理方法：同第15頁左上欄14行目～同左下欄13行目。

#### 【0053】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

##### 1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。ポリエチレン-2、6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P.326(チバ・ガイギーCiba-Geigy社製)2重量部とを乾燥した後、300℃にて溶融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行ない、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 $\mu\text{m}$ のPENフィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料(公開技報：公技番号94-6023号記載のI-1, I-4, I-6, I-24, I-26, I-27, II-5)を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

##### 【0054】2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m<sup>2</sup>、ソジウム $\alpha$ -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m<sup>2</sup>、サリチル酸0.04g/m<sup>2</sup>、p-クロロフェノール0.2g/m<sup>2</sup>、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2$ 0.012g/m<sup>2</sup>、ポリアミド-エピクロロヒドリン重縮合物0.02g/m<sup>2</sup>の下塗液を塗布して(10cc/m<sup>2</sup>、バーコートー使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

##### 3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

##### 【0055】3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 $\mu\text{m}$ の酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は $5\Omega\cdot\text{cm}$ の微粒子粉末の分散物(2次凝集粒子径約0.08 $\mu\text{m}$ )を0.2g/m<sup>2</sup>、ゼラチン0.05g/m<sup>2</sup>、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2$ 0.02g/m<sup>2</sup>、ポリ(重合度1

0) オキシエチレン-*p*-ノニルフェノール 0.005g/m<sup>2</sup> 及びレゾルシンと塗布した。

### 3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ(重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で被覆処理されたコバルト- $\gamma$ -酸化鉄(比表面積43m<sup>2</sup>/g、長軸0.14 $\mu$ m、単軸0.03 $\mu$ m、飽和磁化 89emu/g、Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>=6/94、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている) 0.06g/m<sup>2</sup>をジアセチルセルロース(DAC)1.2g/m<sup>2</sup>(酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した)、硬化剤としてC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>CONH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NCO)<sub>3</sub> 0.3g/m<sup>2</sup>を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚1.2 $\mu$ mの磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子(0.3 $\mu$ m)と3-ポリ(重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%)で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ(0.15 $\mu$ m)をそれぞれ10mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。X-ライト(ブルーフィルター)での磁気記録層のD<sup>B</sup>の色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは4.2emu/g、保磁力 7.3 $\times 10^4$  A/m、角形比は65%であった。

### 【0056】3-3) 滑り層

表1および表2に示すようにバインダーおよび滑り剤として(n)C<sub>50</sub>H<sub>101</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>H(化合物(A))および高級脂肪酸もしくはその誘導体の種類と量あるいは他の滑り剤に変更し、これらの混合物を塗布し、バック層が異なる支持体101~141を作製した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレングリコールモノメチルエーテル(1/1)中で105℃で溶融し、常温のプロピレングリコールモノメチルエーテル(10倍量)に注加分散して作製した後、アセトン中で分散物(平均粒径0.01 $\mu$ m)にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子(0.3 $\mu$ m)と研磨剤の3-ポリ(重合度15) オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン(15重量%で被覆された酸化アルミ(0.15 $\mu$ m))をそれぞれ15mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。このマット剤と研磨剤は各支持体ともに同一塗布量である。なお、表1および表2中のDACは上記ジアセチルセルロースである。B-3は後述の化18に示す化合物である。乾燥は115℃、6分行った(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃)。滑り層の動摩擦係数の測定値(5mmφのステンレス硬球、荷重100g、スピード6cm/分)を同じく表1および表2に示す。

【0057】

【表1】

表1

支持体	滑り剤		バインダー		滑り剤/ バインダー 量比	動摩 係数	磁気 読み 取り 率	欠 陥 の 付 着
	化合物	塗布量 [mg/cm <sup>2</sup> ]	化合物	塗布量 [mg/cm <sup>2</sup> ]				
101(比較例)				30	0.5	0.13	651	5
102(本発明)				15	1.0	0.12	92	4
103( " )				5.0	3.0	0.10	15	3
104( " )				3.0	5.0	0.09	3	2
105( " )				1.5	10	0.09	0	1
106( " )	化合物(A)	7.5		0.5	30	0.08	0	1
107( " )		7.5	HAC-6	0.15	100	0.07	0	1
108( " )	(10)			0.05	300	0.07	0	1
109( " )				$1.5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^3$	0.07	0	1
110( " )				$5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^3$	0.07	0	1
111( " )				$1.5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^4$	0.07	0	1
112(比較例)				$0.5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^4$	0.07	2	1
113(本発明)			HAC-1	1.5	10	0.09	0	1
114( " )			HAC-3	0.5	30	0.08	0	1
115( " )			HAC-3	0.05	300	0.07	0	1
116( " )	化合物(A)	7.5	HAC-4	1.0	15	0.09	0	1
117( " )		7.5	HAC-5	0.8	18.75	0.08	0	1
118( " )	(10)		HAC-11	1.25	12	0.09	0	1
119( " )			HAC-13	0.65	23.1	0.08	0	1
120( " )			DAC **	0.5	30	0.10	127	2
121(本発明)	化合物(A)	7.5				0.08	0	1
	(5)	7.5						
122( " )	化合物(A)	7.5				0.08	0	1
	(12)	7.5						
123( " )	化合物(A)	7.5				0.08	0	1
	(17)	7.5	HAC-6	0.05	300			
124( " )	化合物(A)	7.5				0.08	0	1
	(20)	7.5						
125( " )	化合物(A)	7.5				0.11	24	2
	B-3 ***	7.5						
126( " )	B-3	7.5				0.10	12	2
	(10)	7.5						

【0058】

【表2】



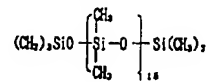
表2

支持体	滑り剤		バインダー		滑り剤/バインダー重量比	乾燥後数	感光取り率	全層の付着
	化合物	塗布量 [g/m <sup>2</sup> ]	化合物	塗布量 [g/m <sup>2</sup> ]				
127(本発明)	(10)	20.0				0.07	0	1
128( " )	(4)	20.0				0.07	0	1
129( " )	(14)	20.0	HAC-6	0.02	1000	0.07	0	1
130( " )	(23)	20.0				0.07	0	1
131( " )	化合物(A)	20.0				0.08	6	1
132( " )	B-3	20.0				0.11	18	2
133(本発明)	化合物(A)	0.5	HAC-6	0.01	100	0.10	21	3
	(10)	0.5						
134( " )	化合物(A)	2.5	HAC-6	0.05	100	0.08	5	2
	(10)	2.5						
135( " )	化合物(A)	15.0	HAC-6	0.30	100	0.07	0	1
	(10)	15.0						
136( " )	化合物(A)	35.0	HAC-6	0.70	100	0.07	0	1
	(10)	35.0						
137(本発明)	化合物(A)	1.0			2	0.11	32	3
	(10)	1.0						
138( " )	化合物(A)	2.5			5	0.09	7	2
	(10)	2.5						
139( " )	化合物(A)	5.0	HAC-6	1.0	10	0.07	3	1
	(10)	5.0						
140( " )	化合物(A)	12.5			25	0.07	0	1
	(10)	12.5						
141( " )	化合物(A)	25.0			50	0.07	0	1
	(10)	25.0						

\* 化合物(A) (n)C<sub>60</sub>H<sub>11.0</sub>O(C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>O)<sub>1.1</sub>H

\*\* DAC ジアセチルセルロース

\*\*\* B-3



## 【0059】4) 感光層の塗設

次に、前記で得られた支持体101～140のバック層の反対側に、下記の組成の各層を1回の同時重層塗布し、カラーネガフィルムを作成した。これらを支持体1

E x C : シアンカプラー

E x M : マゼンタカプラー

E x Y : イエローカプラー

E x S : 増感色素

各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup>単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

## 【0061】(試料101)

第1層(第1ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.08

ゼラチン 0.70

第2層(第2ハレーション防止層)

黒色コロイド銀 銀 0.09

ゼラチン 1.00

E x M-1 0.07

E x M-8 0.05

E x F-1 2.0×10<sup>-3</sup>

固体分散染料E x F-2 0.030

01～140の試料とする。

【0060】(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

UV : 紫外線吸収剤

HBS : 高沸点有機溶剤

H : ゼラチン硬化剤

固体分散染料E x F-3 0.040

HBS-1 0.15

HBS-2 0.02

## 【0062】第3層(中間層)

沃臭化銀乳剤N 銀 0.06

E x C-2 0.05

ポリエチルアクリレートラテックス 0.20

ゼラチン 0.70

## 【0063】第4層(低感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤A 銀 0.07

沃臭化銀乳剤B 銀 0.28

E x S-1 3.3×10<sup>-4</sup>E x S-2 1.4×10<sup>-5</sup>E x S-3 4.6×10<sup>-4</sup>

E x C-1 0.17

ExC-3	0.030
ExC-4	0.08
ExC-5	0.020
ExC-6	0.010
ExC-9	$2 \times 10^{-3}$
ExC-11	0.02
Cpd-2	0.025
HBS-1	0.10
ゼラチン	1.10

## 【0064】第5層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤C	銀 0.70
ExS-1	$4.2 \times 10^{-4}$
ExS-2	$1.8 \times 10^{-5}$
ExS-3	$5.9 \times 10^{-4}$
ExC-1	0.12
ExC-2	0.04
ExC-3	0.05
ExC-4	0.05
ExC-5	0.02
ExC-6	0.01
ExC-9	$5 \times 10^{-3}$
ExC-11	0.03
Cpd-4	0.02
Cpd-2	0.02
HBS-1	0.10
ゼラチン	0.80

## 【0065】第6層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤D	銀 0.90
ExS-1	$3.5 \times 10^{-4}$
ExS-2	$1.5 \times 10^{-5}$
ExS-3	$4.9 \times 10^{-4}$
ExC-1	0.05
ExC-3	0.03
ExC-6	0.020
ExC-7	0.010
Cpd-2	0.040
Cpd-4	0.040
HBS-1	0.22
HBS-2	0.050
ゼラチン	1.10

## 【0066】第7層（中間層）

Cpd-1	0.060
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.040
ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.10

## 【0067】第8層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤E	銀 0.27
沃臭化銀乳剤F	銀 0.22
沃臭化銀乳剤G	銀 0.16

ExS-7	$7.5 \times 10^{-4}$
ExS-8	$3.4 \times 10^{-4}$
ExS-4	$2.5 \times 10^{-5}$
ExS-5	$9.0 \times 10^{-5}$
ExS-6	$4.3 \times 10^{-4}$
ExC-10	$2 \times 10^{-3}$
ExM-3	0.15
ExM-4	0.05
ExM-7	0.07
ExM-8	0.02
ExY-1	0.01
ExY-6	0.0020
HBS-1	0.30
HBS-3	0.015
Cpd-4	0.010
ゼラチン	0.95

## 【0068】第9層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤G	銀 0.45
沃臭化銀乳剤H	銀 0.35
ExS-4	$3.6 \times 10^{-5}$
ExS-7	$1.7 \times 10^{-4}$
ExS-8	$8.0 \times 10^{-4}$
ExC-8	0.0020
ExC-10	0.003
ExM-3	0.153
ExM-4	0.03
ExM-7	0.04
ExM-8	0.02
ExY-1	0.015
ExY-4	0.005
ExY-6	0.002
Cpd-4	0.015
HBS-1	0.13
HBS-3	$4.4 \times 10^{-3}$
ゼラチン	0.80

## 【0069】第10層（高感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤I	銀 1.40
ExS-4	$6.3 \times 10^{-5}$
ExS-7	$1.7 \times 10^{-4}$
ExS-8	$7.8 \times 10^{-4}$
ExC-6	0.01
ExC-10	0.002
ExM-4	0.005
ExM-2	0.020
ExM-5	0.001
ExM-6	0.001
ExM-3	0.02
Cpd-3	0.001
Cpd-4	0.040
HBS-1	0.25

ポリエチルアクリレートラテックス	0.15
ゼラチン	1.33
【0070】第11層（イエローフィルター層）	
黄色コロイド銀	銀 0.015
Cpd-1	0.16
固体分散染料ExF-5	0.060
固体分散染料ExF-6	0.060
油溶性染料ExF-7	0.010
HBS-1	0.60
ゼラチン	0.60
【0071】第12層（低感度青感乳剤層）	
沃臭化銀乳剤J	銀 0.07
沃臭化銀乳剤K	銀 0.13
沃臭化銀乳剤L	銀 0.19
ExS-9	$8.4 \times 10^{-4}$
ExC-1	0.025
ExC-8	$7.0 \times 10^{-3}$
ExC-9	$5.0 \times 10^{-3}$
ExY-1	0.060
ExY-2	0.55
ExY-3	0.40
ExY-4	0.040
ExY-5	0.25
Cpd-2	0.005
Cpd-4	0.005
Cpd-3	0.004
HBS-1	0.28
ゼラチン	2.60
【0072】第13層（高感度青感乳剤層）	
沃臭化銀乳剤M	銀 0.37
ExS-9	$6.0 \times 10^{-4}$
ExC-10	0.002
ExY-2	0.070
ExY-3	0.020

ExY-4	0.0050
Cpd-2	0.10
Cpd-3	$1.0 \times 10^{-3}$
Cpd-4	$5.0 \times 10^{-3}$
HBS-1	0.075
ゼラチン	0.55
【0073】第14層（第1保護層）	
沃臭化銀乳剤N	銀 0.10
UV-1	0.13
UV-2	0.10
UV-3	0.16
UV-4	0.025
ExF-8	0.03
ExF-9	0.005
ExF-10	0.005
ExF-11	0.02
HBS-1	$5.0 \times 10^{-2}$
HBS-4	$5.0 \times 10^{-2}$
ゼラチン	1.8
【0074】第15層（第2保護層）	
H-1	0.40
B-1（直径 1.7 $\mu$ m）	0.04
B-2（直径 1.7 $\mu$ m）	0.09
B-3	0.13
ES-1	0.20
ゼラチン	0.70
【0075】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために W-1ないしW-4、B-4ないしB-6、F-1ないしF-18及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩が含有されている。	
【0076】	
【表3】	

表3

乳剤	平均 AgI 含量(%)	平均粒径 球相当径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径に係る 変動係数(%)	投影面径 円相当径 ( $\mu\text{m}$ )	直径/ 厚み比	平板度
A	3.7	0.37	13	0.43	2.3	12
B	3.7	0.43	19	0.58	3.2	18
C	5.0	0.55	20	0.86	6.2	45
D	5.4	0.66	23	1.10	7.0	45
E	3.7	0.37	13	0.43	2.3	12
F	3.7	0.43	19	0.58	3.2	18
G	5.4	0.55	20	0.86	6.2	45
H	5.4	0.66	23	1.10	7.0	45
I	5.4	0.72	23	1.10	6.3	36
J	3.7	0.37	19	0.55	4.6	38
K	3.7	0.37	19	0.55	4.6	38
L	8.8	0.64	23	0.85	5.2	32
M	6.8	0.88	30	1.12	4.7	20
N	1.0	0.07	—	—	1.0	—

【0077】表3において、

(1) 乳剤J～Mは特開平2-191938号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤C～E、G～I、Mは特開平3-237450号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平1-158426号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子には、高圧電子顕微鏡を用いると、特開平3-237450号に記載されているような転位線が観察される。

(5) 乳剤A～E、G、H、J～Mは、Rh、Ir、Feを最適量含んでいる。また、平板度は、平板粒子の投影面積における平均円相当径を $D_c$ 、平板状粒子の平均厚さを $t$ としたときに、 $D_c/t^2$ で定義されるものをいう。

【0078】有機固体分散染料の分散物の調製  
下記、ExF-2を次の方法で分散した。即ち、水21.7

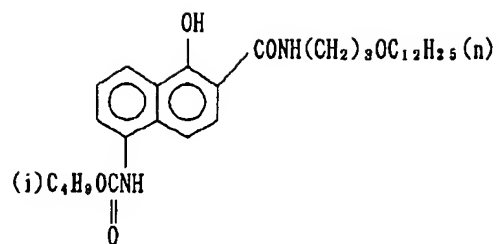
ミリリットル及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ミリリットル並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル(重合度10) 0.5gとを700ミリリットルのボットミルに入れ、染料ExF-2を5.0gと酸化ジルコニウムビーズ(直径1mm) 500ミリリットルを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.44 $\mu\text{m}$ であった。

【0079】同様にして、ExF-3、ExF-4及びExF-6の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.24 $\mu\text{m}$ 、0.45 $\mu\text{m}$ 、0.52 $\mu\text{m}$ であった。ExF-5は欧州特許出願公開(EP)第549,489A号明細書の実施例1に記載の微小析出(Microprecipitation)分散方法により分散した。平均粒径は0.06 $\mu\text{m}$ であった。

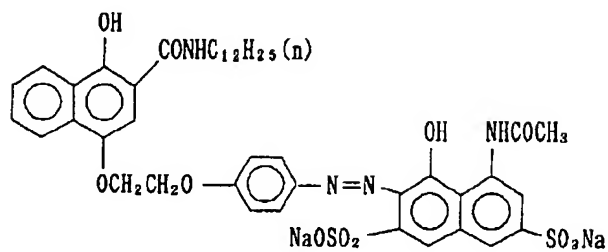
【0080】

【化3】

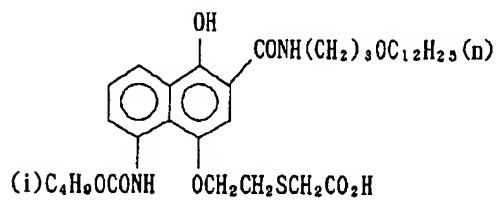
Ex C-1



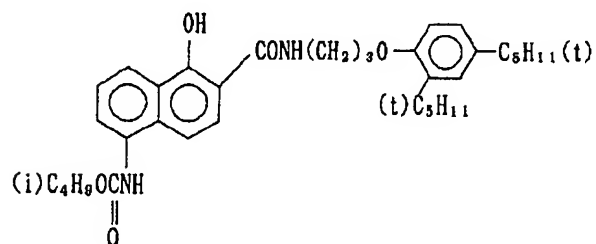
Ex C-2



Ex C-3



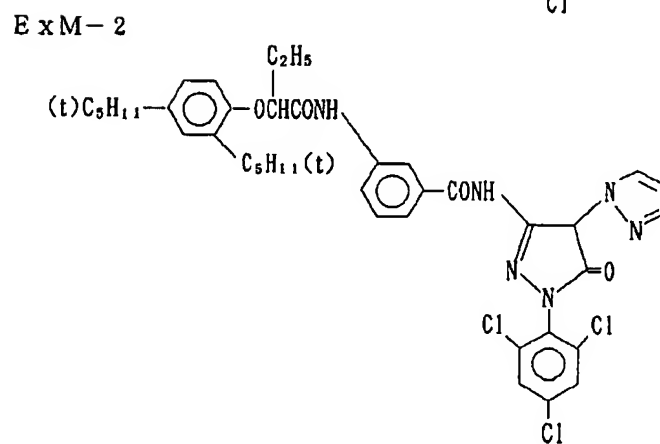
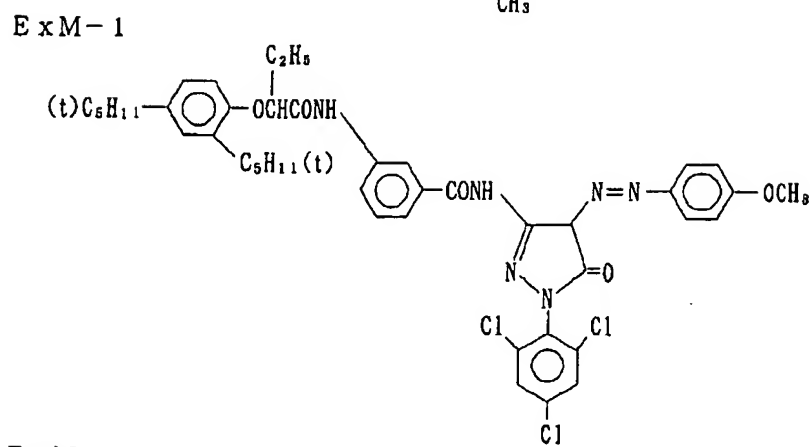
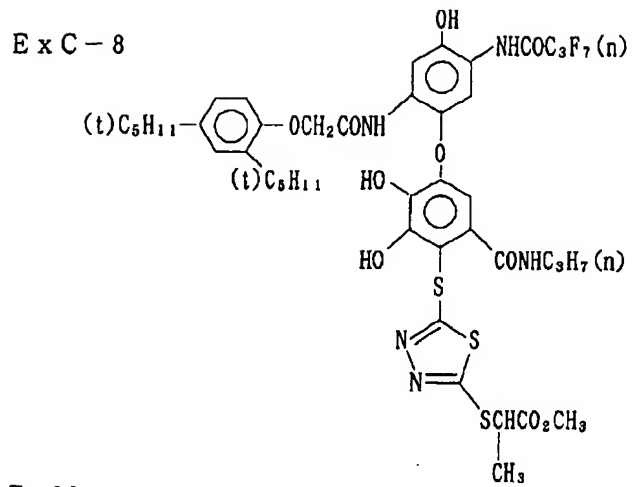
Ex C-4



【0081】

【化4】

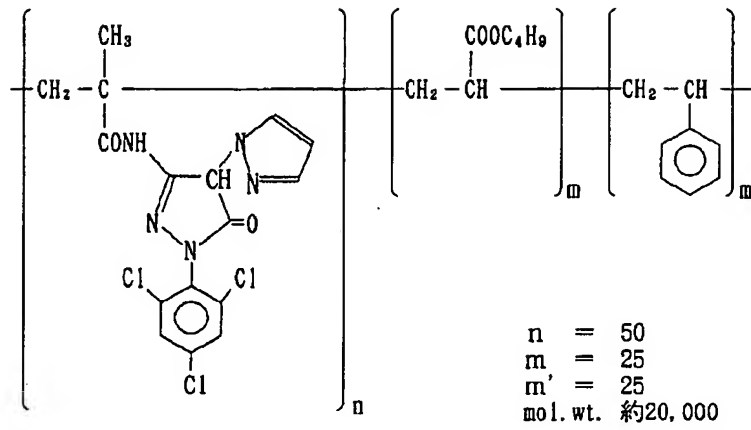
CC(C(=O)OCCc1ccc(O)cc1)C(=O)OCCc2ccc(O)cc2CCOC(=O)CNC(=O)c1c(O)c2ccccc2c1C3=NC(=NC(=N3)C4=CC=CC=C4C5=CC=CC=C5)S=C4C5=CC=CC=C5Oc1ccc(cc1C(=O)NCCCOc2cc(CCCC)c(CCCC)c2)S(=O)(=O)Cc3ccccc3



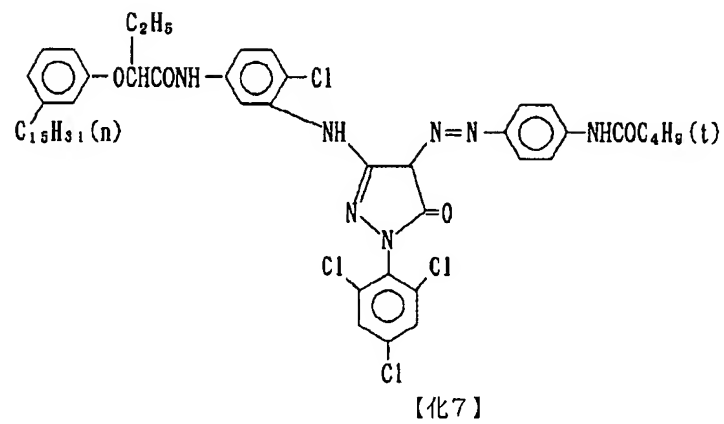
【0083】

【化6】

## ExM-3



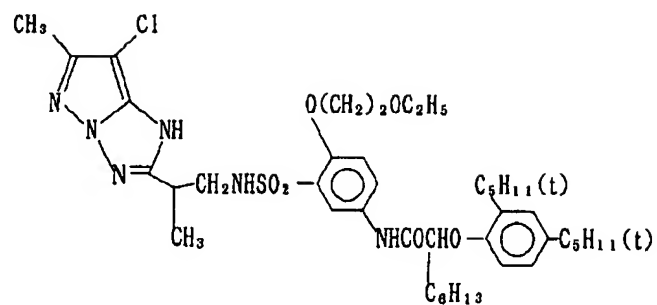
## ExM-4



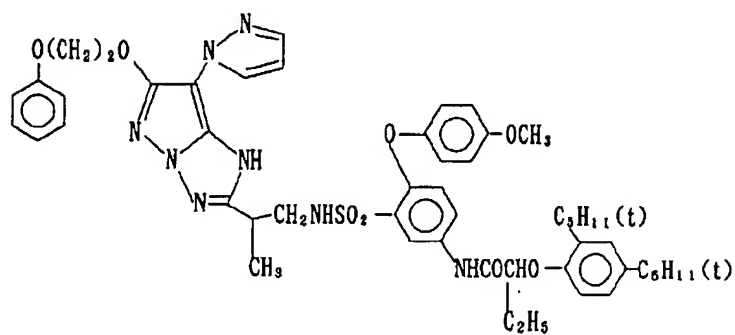
【0084】



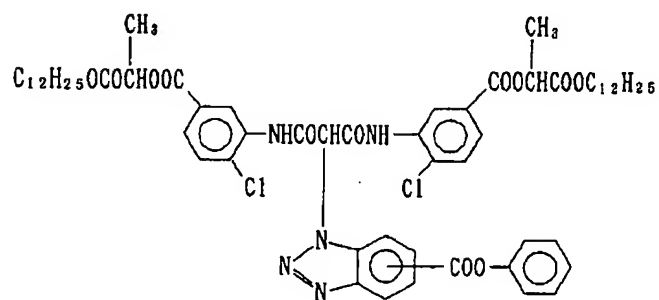
ExM-5



ExM-6



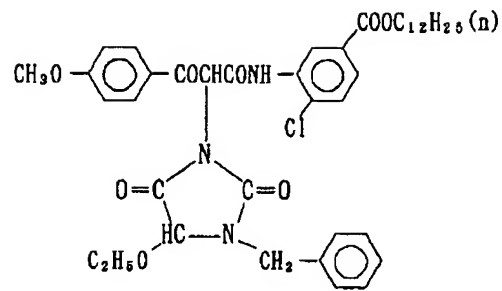
ExY-1



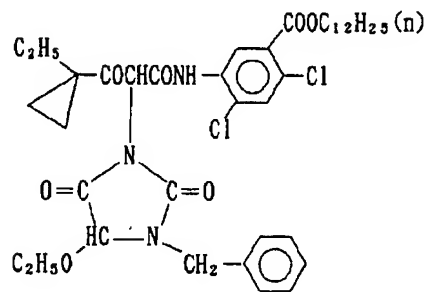
【0085】

【化8】

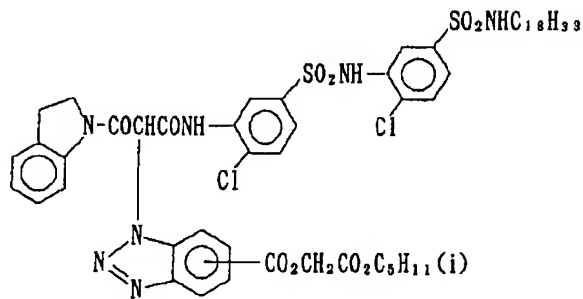
## Ex Y-2



## Ex Y-3



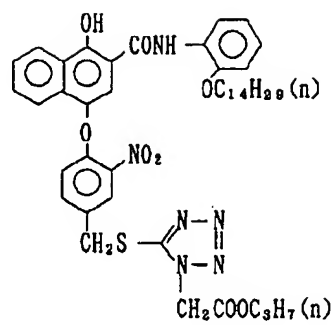
## Ex Y-4



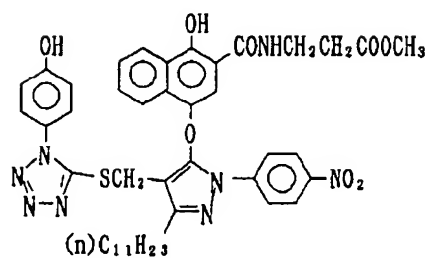
【0086】

【化9】

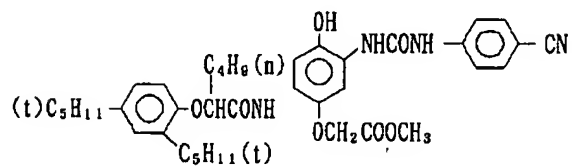
E x C - 9



E x C - 10



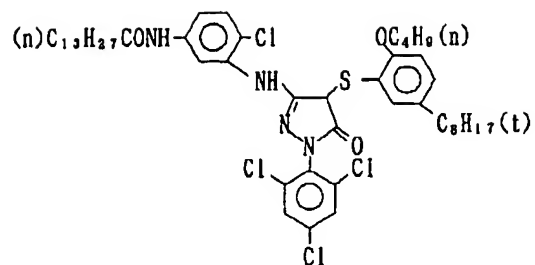
E x C - 11



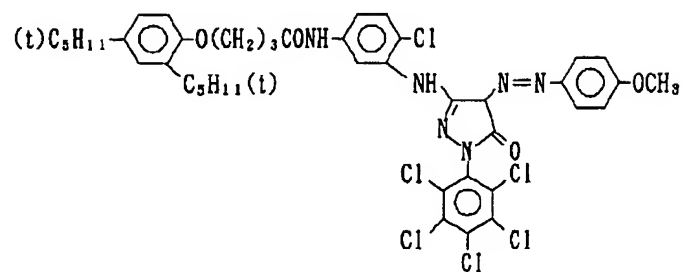
【0087】

【化10】

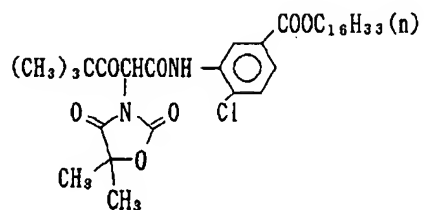
ExM-7



ExM-8



ExY-5



【0088】

【化11】

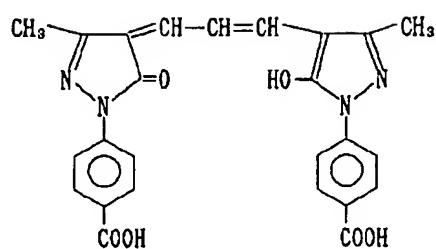
CC(C)(C)C(=O)C(=O)Nc1ccc(NC(=O)OCCc2ccc(Cc3ccccc3)cc2)cc1ClCCN1C(=C(C)C2=CC=C(Cl)C=C2C1)/C=C/C3=C(C)C4=CC=C(Cl)C=C4N3.[O-]S(=O)(=O)CCCc1c(C(=O)N2C(=O)N(C2)c3ccccc3C(=O)O)cn(C1)/C=C/C=C/C=C/C=C/C1=CN(C(=O)O)c2ccccc2C1=O

Ex F-3

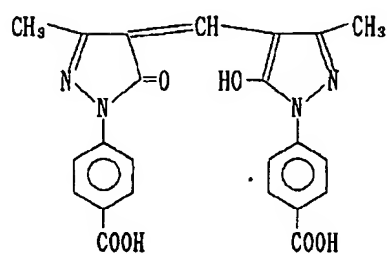
Chemical structure of Ex F-3, showing a symmetrical molecule with two 4-carboxyphenyl groups connected via a central pyrazole and pyridine system. The structure includes a pyrazole ring substituted with a methyl group and a hydroxyl group, and a pyridine ring substituted with a methyl group and a carbonyl group, linked by a conjugated chain.

【化12】

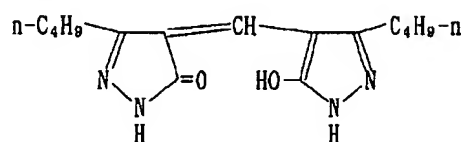
Ex F-4



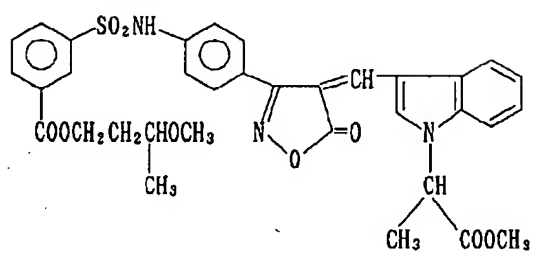
Ex F-5



Ex F-6



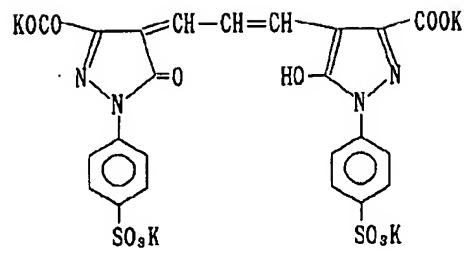
Ex F-7



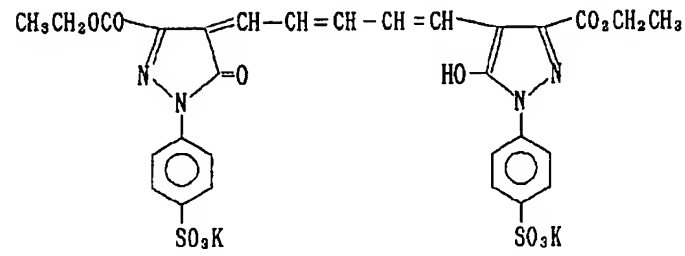
【0090】

【化13】

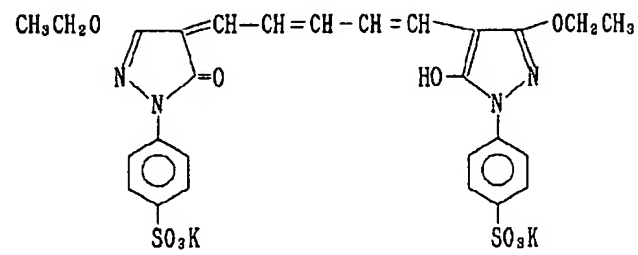
Ex F-8



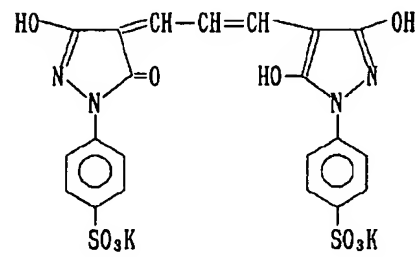
Ex F-9



Ex F-10



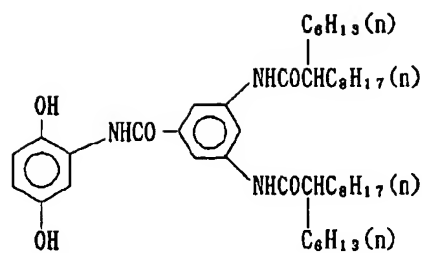
Ex F-11



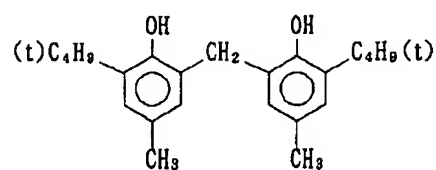
【0091】

【化14】

C p d - 1

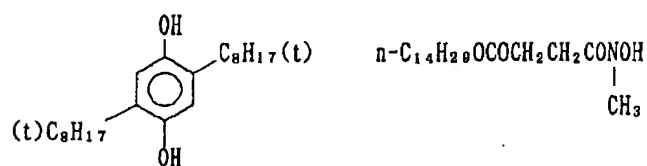


C p d - 2

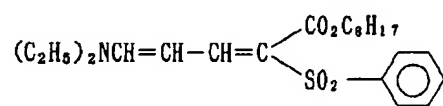


C p d - 3

C p d - 4



U V - 1

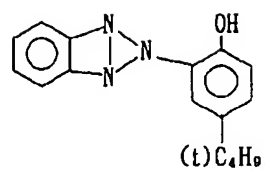


【0092】

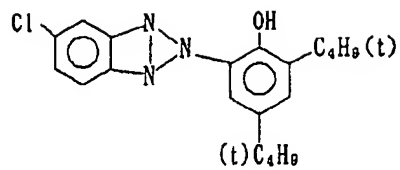
【化15】



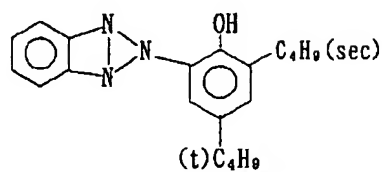
UV-2



UV-4



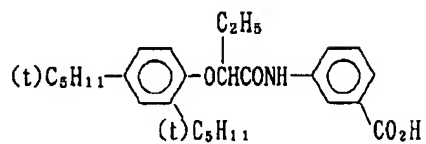
UV-3



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジ-n-ブチルフタレート

HBS-3

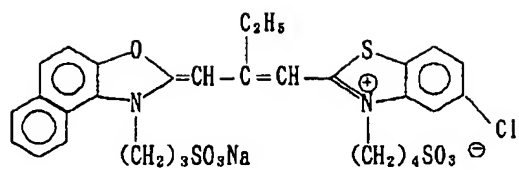


HBS-4 トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

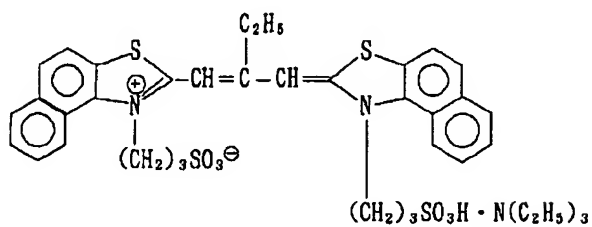
【0093】

【化16】

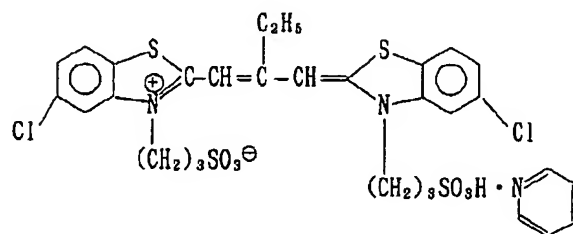
Ex S-1



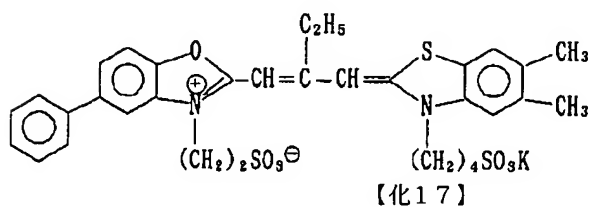
Ex S-2



Ex S-3



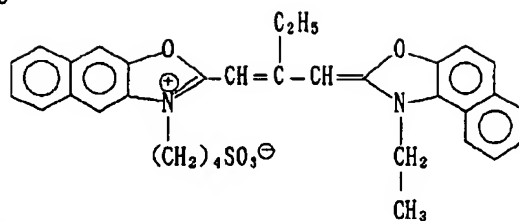
Ex S-4



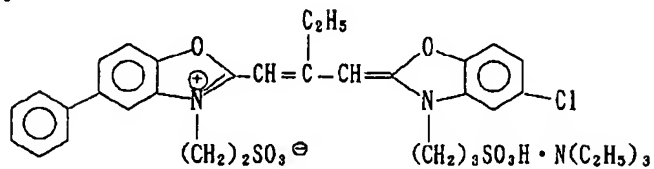
【0094】

【化17】

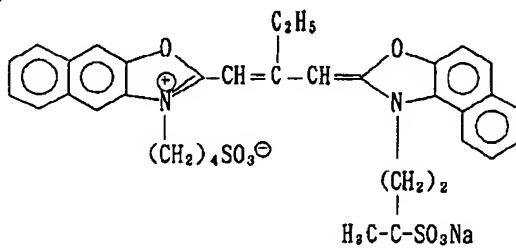
Ex S - 5



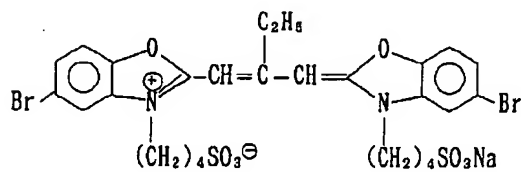
Ex S - 6



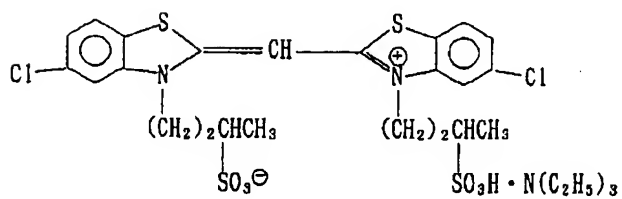
Ex S - 7



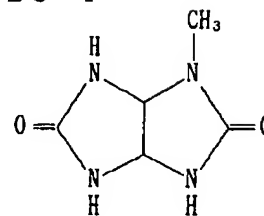
Ex S - 8



Ex S - 9



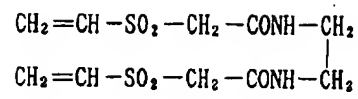
ES - 1



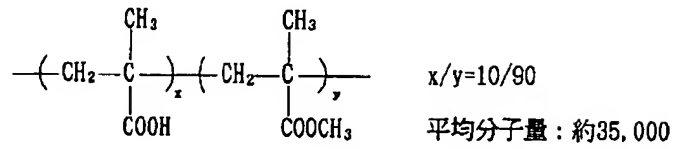
【0095】

【化18】

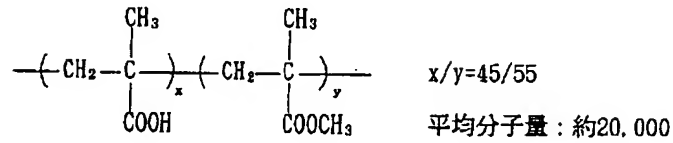
H-1



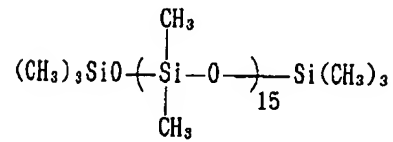
B-1



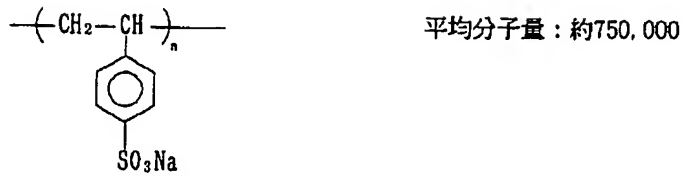
B-2



B-3



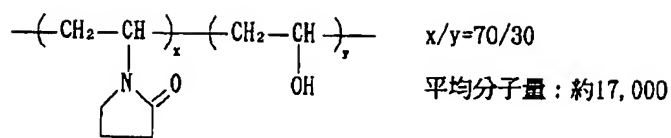
B-4



【0096】

【化19】

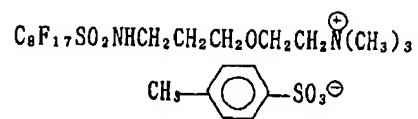
B-5



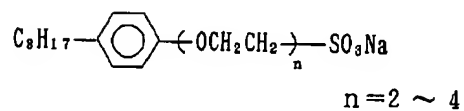
B-6



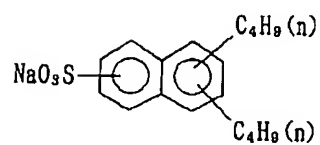
W-1



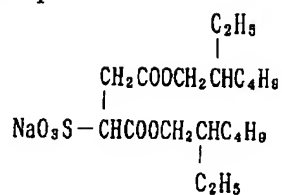
W-2



W-3



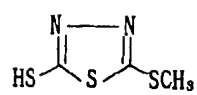
W-4



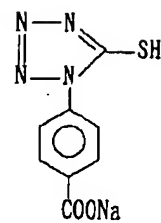
【0097】

【化20】

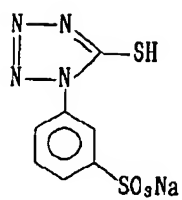
F-1



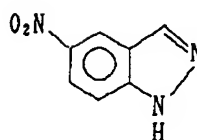
F-2



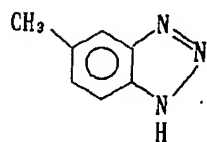
F-3



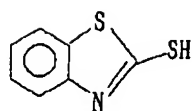
F-4



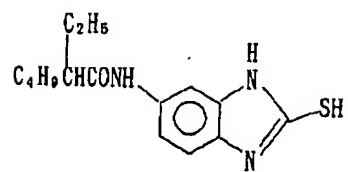
F-5



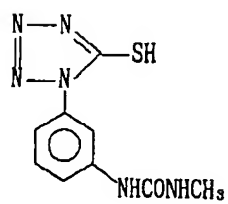
F-6



F-7



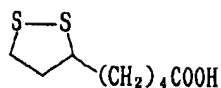
F-8



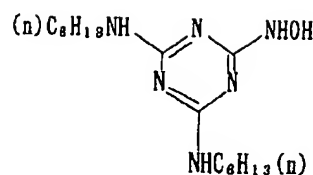
【0098】

【化21】

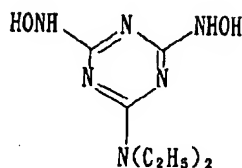
F-9



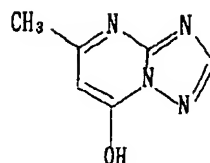
F-10



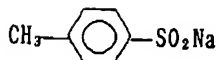
F-11



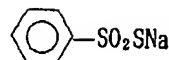
F-12



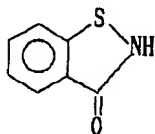
F-13



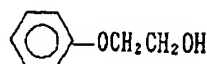
F-14



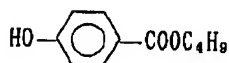
F-15



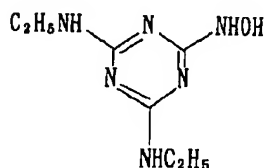
F-16



F-17



F-18



【0099】以上のように作製した感光材料は35℃、65%RHの温湿度に3日保存してから、これらを24mm幅に裁断し、感光材料の長さ方向の片側にネクシア（NEXIA、富士写真フイルム（株）商品名）フィルムと同様のパーフォレーションを設け、40枚撮りに加工した。これらをエピオン（EPION）シリーズのカメラ（富士写真フイルム（株）製品名）に装填して使用するフィルムカートリッジに収納した。

【0100】これらフィルムカートリッジに収納したフィルムについて以下の評価を実施した。

（1）磁気情報読み取りエラー  
カメラ・エピオン-300Zに上記カートリッジを装填し、撮影画面サイズをパノラマサイズにし、日付を記録

するようにセッティングして各試料について撮影した。撮影は1つの試料について少なくとも100本の撮影を行った。撮影後これらの試料は下記カラー現像処理を行ってから、1つの試料当たり100本をプリントプロセッサ・PP1827V（富士写真フイルム（株）製）を通してプリントを行い、1試料当たり合計4,000駒プリントしたときの磁気情報読み取りエラー数を調べた。なお、1つの試料当たり100本をPP1827Vでプリントを実施した後、ネガキャリア、NC-240Sの磁気ヘッド部分についてゴミ、屑等の付着を顕微鏡観察してエラー数との相関も調べた。ネガキャリアNC-240Sは1つの試料100本をカラー現像、プリントするごとに新しいものに換えて実施した。

【0101】ゴミ、屑等の付着の評価は顕微鏡観察し、次の5段階に分類した。

1:無しまたは殆ど無い。2:わずかに有る。3:有る。4:やや多い。5:かなり有る。

以下に、本実施例に用いたカラー現像処理を示す。

【0102】初めに、各試料をカメラで撮影したものを(処理工程)

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	38.0℃	20ミリリットル	17リットル
漂 白	50秒	38.0℃	5ミリリットル	5リットル
定 着(1)	50秒	38.0℃	—	5リットル
定 着(2)	50秒	38.0℃	8ミリリットル	5リットル
水 洗	30秒	38.0℃	17ミリリットル	3.5リットル
安 定(1)	20秒	38.0℃	—	3リットル
安 定(2)	20秒	38.0℃	15ミリリットル	3リットル
乾 燥	1分30秒	60℃		

\* 補充量は感光材料385cm<sup>2</sup>当たりを表す。

安定液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着(2)へ導入した。また、定着液も(2)から(1)へ向流配管で接続されている。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工程への持ち

1日当り合計1m<sup>2</sup>ずつ15日間にわたり下記の処理を行なった。尚、各処理は富士写真フイルム社製自動現像機 F P-922 を用いて以下により行なった。処理工程及び処理液組成を以下に示す。

【0103】

込み量は感光材料385cm<sup>2</sup>当たりそれぞれ2.5ミリリットル、2.0ミリリットル、2.0ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0104】以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	タンク液(g)	補充液(g)
ジエチレントリアミン五酢酸	2.0	2.0
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	37.5	39.0
臭化カリウム	1.4	0.4
沃化カリウム	1.3 mg	—
ジナトリウム-N, N-ビス(スルホナートエチル)		
ヒドロキシルアミン	2.0	2.0
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-[N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン硫酸塩	4.5	6.4
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH(水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10.05	10.18

【0105】

(漂白液)	タンク液(g)	補充液(g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	118	180
臭化アンモニウム	80	115
硝酸アンモニウム	14	21
コハク酸	40	60
マレイン酸	33	50
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH〔アンモニア水で調製〕	4.4	4.0

【0106】

(定着液)	タンク液(g)	補充液(g)
-------	---------	--------



メタンスルフィン酸アンモニウム	10	30
メタンチオスルホン酸アンモニウム	4	12
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700g/リットル)	280 ミリリットル	840 ミリリットル
イミダゾール	7	20
エチレンジアミン四酢酸	15	45
水を加えて	1.0 リットル	1.0 リットル
pH〔アンモニア水、酢酸で調製〕	7.4	7.45

【0107】(水洗水) 水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に

処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/リットルと硫酸ナトリウム150mg/リットルを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にあった。

#### 【0108】

(安定液) タンク液、補充液共通	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス(1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.10
水を加えて	1.0 リットル
pH	8.5

上記の安定液に定着液の補充液を10ミリリットル加えた。

【0109】なお、安定液には最も劣悪なカラー現像処理を意図して、定着液の補充液を10ml加えた安定液を使用した。このような安定液は定着液が水洗で完全に除去されず安定液にまで持ち込まれる場合を想定したものであり、起こりうるものである。結果は、前記表1および表2に示す。

【0110】表から、感光材料のバック層の支持体より最も薄い側の層が、滑り剤/バインダー重量比が1～1×10<sup>4</sup>の範囲にある本発明の構成を満たす支持体の試料102～111、113～140は、比較試料に比べ明らかに磁気情報の読み取りエラーが少ないか全く無く、良好な滑り性を与え、ゴミや感材の加工屑等の磁気ヘッド部への付着の少ないことがわかる。但し、支持体136を用いた感材は、小面積ではあるが接着跡が観察された。また、試料141についても程度はさらに小さいが同様の観察がみられた。従って、滑り剤/バインダー重量比は本発明の構成を満たすものではあっても、滑り剤の塗布量が多いために接着が生じたものと思われるので滑り剤の多量使用は避けた方が好ましいと考える。なお、本発明外の支持体101を用いた比較試料は、劣悪カラー現像処理を意図したとはいえ、磁気情報読み取りエラーが非常に多く、滑り剤、ゴミ等の付着も多いことが明らかであり、滑り剤/バインダー重量比は1以上であることが本発明の課題解決の条件であることが理解

できる。さらに、本発明外の支持体112を用いた比較試料では、磁気情報読み取りエラーは少なく良好であり、滑り性、ゴミ等の付着も良い結果を与えるが、接着を生じ、しかも先の試料136に比べ大きな接着面積を有し、特に感光性層の面状を損ねる程度に生じているので表2の結果とは異なり、使用し得るものではないことが判った。また、試料133～136および試料137～141等から、滑り剤/バインダー重量比が本発明の構成比を満たすものであっても、滑り剤およびバインダーの使用量ともに前記好ましい範囲にあることが望ましいことが解る。また、ネガキャリアー、NC240Sの磁気ヘッド部へのゴミ等の付着の観察では、評価した2ではヘッドギャップにほとんど付着が認められなかったが、3から5へとなるに従ってスペースロス部分からヘッドギャップ部分までと付着が観察され、ヘッドギャップ部への付着が多いもの程、エラー数は多いことが解った。

#### 【0111】実施例2

実施例1で作製したバック層付支持体101～141を用いて、バック層とは反対側の面に以下の感光層の塗設を行い試料201～241を作製した。

#### 【0112】感光層の塗設

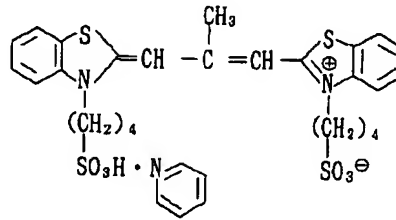
初めに、以下の乳剤を調製した。

#### 乳剤Aの調製

水1リットルに25gの臭化カリウム、15gの沃化カ

リウム、1.9gのチオシアン酸カリウムおよび24gのゼラチンが入った容器を60℃に温度を保ち、激しく攪拌しながら通常のアモニア法で硝酸銀水溶液、臭化カリウム水溶液をダブルジェット添加して、沃度含有量10モル%、平均粒径1.0μmの比較的不定型に近い厚い板状の沃臭化銀乳剤を調製した。この後、温度を35℃に下げ、凝集沈降法により可溶性塩類を除去した後、40℃に昇温してゼラチン82gを添加し、苛性ソーダと臭化ナトリウムによりpH6.40、pAg8.

#### 増感色素-A



#### 【0114】乳剤Bの調製

水1リットルに25gの臭化カリウム、9gの沃化カリウム、7.6gのチオシアン酸カリウム、および24gのゼラチンが入った容器を40℃に温度を保ち、激しく攪拌しながら通常のアモニア法で硝酸銀水溶液、臭化カリウム水溶液をダブルジェット添加して、沃度含有量6モル%、平均粒径0.6μmの比較的不定型に近い厚板状の沃臭化銀乳剤を調製した。この後、温度を35℃に下げ、沈降法により可溶性塩類を除去した後、40℃に昇温してゼラチン110gを添加し、苛性ソーダと臭化ナトリウムによりpH6.60、pAg8.90に調整

#### 第1層(ハレーション防止層)

ゼラチン	1.0 g/m <sup>2</sup>
化合物-II	140 mg/m <sup>2</sup>
化合物-III	15 mg/m <sup>2</sup>
染料-I	26 mg/m <sup>2</sup>
染料-II	16 mg/m <sup>2</sup>

#### 【0117】

80に調整した。温度を61℃に昇温した後、2-フェノキシエタノール0.95gを加え、さらに下記に示す増感色素-Aを213mg添加した。10分後にチオ硫酸ナトリウム5水和物1.2mg、チオシアン酸カリウム28mg、塩化金酸0.4mgを添加し、65分後に急冷して固化させた。

#### 【0113】

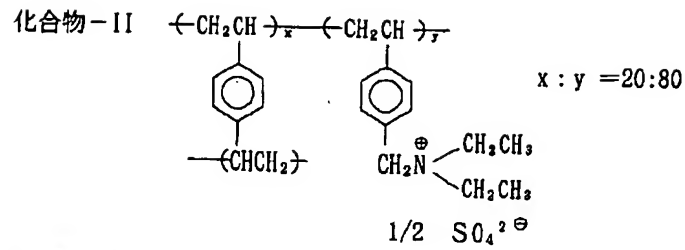
#### 【化22】

した。温度を56℃に昇温した後、0.8mgの塩化金酸、9mgのチオシアン酸カリウム、4mgのチオ硫酸ナトリウムを加えた。55分後に色素-Aを180mg加え、その10分後に急冷して固化させた。

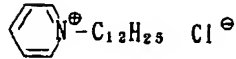
【0115】上記作製した支持体、試料101~140のバック面とは支持体を挟んで反対側の下塗り層の上に下記に示す各層を設けて感材を作製した。これらを支持体の試料101~140に合せて同一の感材試料201~240とする。

#### 【0116】

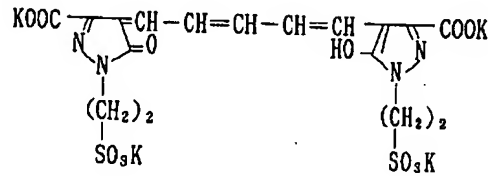
#### 【化23】



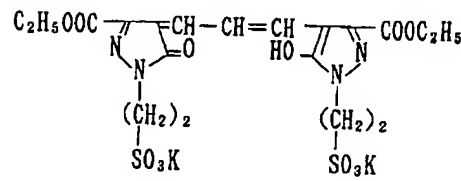
化合物-III



染料-I



染料-II



【0118】

## 第2層(中間層)

ゼラチン	0.4 g/m <sup>2</sup>
ポリボタシウム-p-ビニルベンゼンスルホネート	5 mg/m <sup>2</sup>

【0119】

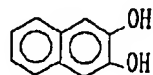
## 第3層(乳剤層)

乳剤B	塗布銀量	1.36 g/m <sup>2</sup>
ゼラチン		2.0 g/m <sup>2</sup>
4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン		15 mg/m <sup>2</sup>
C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> O(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>25</sub> H		7 mg/m <sup>2</sup>
化合物-IV		1.5 mg/m <sup>2</sup>
ポリボタシウム-p-ビニルベンゼンスルホネート		50 mg/m <sup>2</sup>
硬膜剤		37 mg/m <sup>2</sup>

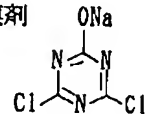
【0120】

【化24】

化合物-IV



硬膜剤



【0121】

## 第4層(乳剤層)

乳剤A	塗布銀量	4.2 g/m <sup>2</sup>
ゼラチン		5.5 g/m <sup>2</sup>
デキストラン(平均分子量15万)		1.8 g/m <sup>2</sup>

4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン

41 mg/m<sup>2</sup>C<sub>18</sub>H<sub>35</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>25</sub>H23 mg/m<sup>2</sup>

トリメチロールプロパン

390 mg/m<sup>2</sup>

ポリボタシウム-p-ビニルベンゼンスルホネート

88 mg/m<sup>2</sup>

ポリアクリル酸

54 mg/m<sup>2</sup>

【0122】

第5層(表面保護層)

ゼラチン

0.8 g/m<sup>2</sup>

化合物-V

13 mg/m<sup>2</sup>

化合物-VI

50 mg/m<sup>2</sup>

化合物-VII

1.8 mg/m<sup>2</sup>

ポリボタシウム-p-ビニルベンゼンスルホネート

6 mg/m<sup>2</sup>

ポリメチルメタアクリレート微粒子(平均粒径3 μm)

24 mg/m<sup>2</sup>

化合物-VIII

50 mg/m<sup>2</sup>

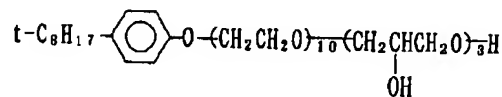
【0123】

【化25】

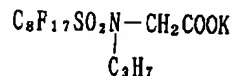
化合物-V



化合物-VI



化合物-VII



化合物-VIII (化合物(5))



【0124】以上のようにして作製した感光材料は、30℃、65%RHの温湿度に14日間保存後、実施例1と同様の裁断・加工を施し、同様の評価を実施した。

【0125】なお、実施例1で使用したカラー現像処理は、下記の現像処理に変更して実施した。現像の条件は以下の通り。

	処理液	温度	時間
現像	HPD	26.5℃	55秒
定着	スーパーフジックスDP2	26.5℃	76秒
水洗	流水	20℃	95秒
乾燥		50℃	69秒

HPDおよびスーパーフジックスDP-2は富士写真フイルム(株)の商品名である。

【0126】得られた結果は、実施例1の表1および表2と同傾向の結果であり、本発明の構成要件を満たす試料、特に滑り剤およびバインダーの塗布量を好ましい範囲内で使用した場合に、本発明の課題を見事に達成できることが確認できた。

【0127】実施例3

実施例1における3-2)磁気記録層の塗設で3-ポリ

オキシエチレン-プロピルオキシシランで被覆処理されたコバルト-γ-酸化鉄の塗布量を1/2量(0.03 g/m<sup>2</sup>)にし、他は同じにして、支持体101~141と同じ構成の支持体301~341を作製した。なお、磁気記録層のD<sup>B</sup>の色濃度増加は約0.05であった。これら支持体301~341を用い、バック層とは支持体を挟んで反対側の下塗層の上に、特開平7-225459号実施例1に記載の試料110と同一のハロゲン化銀感光性層を有する写真構成層の全19層を設けて試料

301～341を作製した。これらの試料は、前記実施例1と同様に裁断、加工し、フィルムカートリッジに収納し、同じくパノラマサイズを指定し、日付を記録するようにしてカメラ撮影し、同特開平7-225459号実施例1に記載の標準処理の現像処理の必要工程と処理液を用いて現像処理した。これら処理済みのフィルムを1試料当たり100本を前記実施例1のプリントプロセッサ・PP1827Vを使用し、1試料当たり4000駒を通して磁気情報のみを読み取り、そのときの読み取りエラー数を調べた。

【0128】その結果、実施例1の表1および表2に示す結果と同傾向であった。しかし、同傾向ではあってもエラー数の多いものはさらに多く、エラー数の少ない試

料であっても増加していた。この結果は上記強磁性体粒子の塗布量が少ないために生じたものと考えられる。なお、ゴミ、屑等の付着状態の観察結果は、表1および表2の結果に同じであった。

【0129】

【発明の効果】支持体を挟んで写真構成層、その反対側のバック層に磁気記録層を有する感材の該バック層の支持体より最も遠い側の層に滑り剤を含有し、滑り剤/バインダー重量比を $1 \sim 1 \times 10^4$  とすることによって、良好な滑り剤を与え、ゴミや屑等の付着をなくし、磁気情報の入出力ヘッド部のエラーを低減した磁気記録機能を有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G03C 7/00	520		G03C 7/00	520
	530			530

(72)発明者 豊田 雅義  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内